

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc970 U.S. PTO
09/772001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 1月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-021103

出 願 人
Applicant(s):

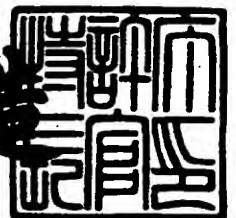
信越化学工業株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2000年 9月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3071909

【書類名】 特許願

【整理番号】 11677

【提出日】 平成12年 1月31日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 藤井 俊彦

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 加藤 英人

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103595

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003207

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 0 2 1 1 0 3

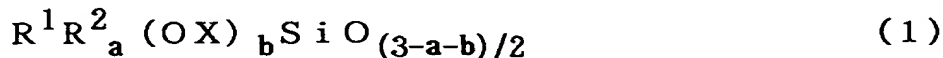
【物件名】	要約書	1
【ブルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジストパターン用表面処理剤及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にレジストパターンを形成する前に基板に塗布して基板とレジストパターンとの密着を増強させるレジストパターン用表面処理剤であって、下記組成式(1)で示される化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とするレジストパターン用表面処理剤。



(式中、 R^1 は $-(CH_2)_n Y$ 基であり、 Y はエポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、 $N-\beta$ -アミノエチルアミノ基、アミノ基、 N -フェニルアミノ基、メルカプト基又はイソシアナート基を示し、 n は0～4の整数である。 R^2 は炭素数1～4の一価炭化水素基、 X は水素原子又は炭素数1～4の一価炭化水素基を示す。 a は0又は1であり、 $a=0$ のとき b は0, 1又は2であり、 $a=1$ のとき b は0又は1である。)

【請求項2】 上記組成式(1)で示される化合物が、下記一般式(2)



(式中、 R^1 , R^2 , a は上記と同じ。 Z は炭素数1～4の一価炭化水素基を示し、 c は $a+c=3$ を満足する数を表す。)

で示されるシランを加水分解させることによって得られるものである請求項1記載の表面処理剤。

【請求項3】 R^1 が、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -イソシアナートプロピル基、 $N-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 N -フェニル γ -アミノプロピル基のいずれかであることを特徴とする請求項1又は2記載の表面処理剤。

【請求項4】 請求項1, 2又は3記載の表面処理剤を基板上に塗布し、ベークした後、フォトリソ組成物を塗布し、パターニングを行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 基板が金属又は金属酸化物基板である請求項4記載のパター

ン形成方法。

【請求項 6】 基板が、Al、Fe、Ni、Cu、TaもしくはAu又はこれら金属の酸化物基板である請求項 5 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種デバイス装置の製造工程において、基板、特に金属又は金属酸化物基板の上にレジストパターンを形成するパターン形成方法及びレジストパターンの形成工程に用いる密着力増強用表面処理剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、各種デバイス装置の高密度化に伴い微細加工技術の必要性がますます増大している。従来より、微細加工を可能にするための方策として、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）以外に、特開昭 5 8 - 1 8 8 1 3 2 号、特開平 9 - 1 0 2 4 5 8 号、特開平 1 0 - 2 7 0 3 0 6 号公報に示されるように、半導体基板に対する表面処理剤が各種提案されている。上記公報記載のシランモノマー化合物は、一般に半導体用途で用いられる Si 基板や Si 酸化物基板には十分対応できるものであるが、Cu 基板等の金属及び金属酸化物基板に対してはその密着力は十分なものではなく、高アスペクト比のパターン形成時にはパターン剥がれを起こす問題がある。これはモノマー化合物を使用する場合、基板との相性で表面処理（反応）能力に差が現れるために起こる現象である。

【0003】

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、特に金属及び金属酸化物基板とフォトリジスト膜との密着性をより一層向上させることのできるレジストパターン用表面処理剤及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0004】

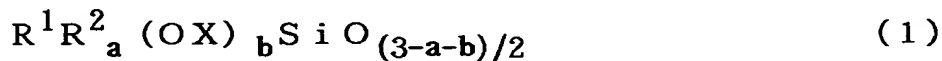
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成し得る性能を有する表面処理剤を提供すべく鋭

意研究を行った結果、ある種の官能基を有する Si 含有化合物のオリゴマー又はポリマー化合物がフォトレジスト膜と金属及び金属酸化物基板の密着性を大幅に増強することを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 5 】

即ち、本発明は、基板上にレジストパターンを形成する前に基板に塗布して基板とレジストパターンとの密着を増強させるレジストパターン用表面処理剤であって、下記組成式 (1) で示される化合物の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とするレジストパターン用表面処理剤を提供する。



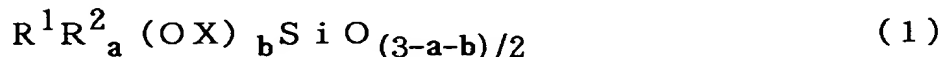
(式中、 R^1 は $-(CH_2)_n Y$ 基であり、Y はエポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、N-β-アミノエチルアミノ基、アミノ基、N-フェニルアミノ基、メルカプト基又はイソシアナート基を示し、n は 0～4 の整数である。 R^2 は炭素数 1～4 の一価炭化水素基、X は水素原子又は炭素数 1～4 の一価炭化水素基を示す。a は 0 又は 1 であり、a = 0 のとき b は 0, 1 又は 2 であり、a = 1 のとき b は 0 又は 1 である。)

【 0 0 0 6 】

また、本発明は、上記表面処理剤を基板上に塗布し、バークした後、フォトレジスト組成物を塗布し、パターニングを行うことを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【 0 0 0 7 】

以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の表面処理剤は、下記組成式 (1) で示される化合物のうち少なくとも一種を含有する組成物である。



【 0 0 0 8 】

ここで、 R^1 は $-(CH_2)_n Y$ 基であり、Y はエポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、N-β-アミノエチルアミノ基、アミノ基、N-フェニルアミノ基、メルカプト基又はイソシアナート基を示し、n は 0～4 の整数である。 R^2 は炭素数 1～4 の一価炭化水素基、X は水素原子又は炭素数 1～4 の一価炭化水素基を示す。a は 0 又は 1 であり、a = 0 のとき b は 0, 1 又は 2 であり、a =

1 のとき b は 0 又は 1 である。なお、 R^2 、X の炭素数 1～4 の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基などを例示することができる。また、 R^1 としては、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -イソシアナートプロピル基、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、N-フェニル- γ -アミノプロピル基が好ましい。

【0009】

上記組成式 (1) で示される化合物は、下記一般式 (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、a は上記と同じ。Z は炭素数 1～4 の一価炭化水素基を示し、c は $a + c = 3$ を満足する数を表す。)

で示されるシランを加水分解させることによって得ることができる。

【0010】

この加水分解は常法によって行うことができ、具体的には上記式 (2) のシランモノマー化合物を溶剤に希釈した後、水を加え、5～100℃で1～24時間加熱加水分解後、重合することにより得ることができる。溶剤としては、本発明の表面処理剤に対して、十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶剤であれば特に制限無く使用することができる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0011】

ここで、上記式 (1) の化合物乃至は式 (2) のシランを加水分解させることによって得られた加水分解縮合物 (オリゴマー又はポリマー) において、分子中のケイ素原子の数は 200 以下、特に 50 以下であることが好ましい。

【0012】

本発明の表面処理剤は、上記式 (1) の化合物を上記した溶剤に溶解してなる

形態とすることができるが、この場合、式（１）の化合物の濃度は、０．００１～５％（重量％、以下同じ）、特に０．００５～１％とすることが好ましい。成分濃度が０．００１％に満たない場合は十分な密着力の増強が得られず、５％を超える場合にはその密着力の増強が著しく、フォトリジストを用いてのパターニング時に解像度を大幅に落としてしまうという障害が発生し、本用途の密着力増強用の表面処理剤としては適さないものとなるおそれがある。

【 0 0 1 3 】

なお、本発明の表面処理剤には、少量の染料、顔料、界面活性剤などを添加してもよい。

【 0 0 1 4 】

本発明の表面処理剤は、これをフォトリジスト塗布前に基板に回転塗布し、８０～１２０℃でバークした後、フォトリジスト組成物を塗布し、パターニングを行うことにより、密着力の優れたパターンを形成することができる。なお、本表面処理剤の塗布方法としては、従来技術で提案されている蒸気暴露法では、モノマー成分しか塗布できず、十分な密着力が得られないため、回転塗布法が好ましい。

【 0 0 1 5 】

ここで、基板としては、Ａｌ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｔａ、Ａｕ等の金属基板、又はこれら金属の酸化物基板が好適に用いられる。また、上記表面処理剤の塗布厚さは、通常０．１μｍ以下とすることができる。更に、フォトリジスト組成物としては公知のものを使用することができ、特にベースポリマーとしてノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂等を用いたものが好適に用いられる。なお、パターニングは常法によって行うことができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の表面処理剤は、Ｓｉ基板と異なり表面にＯＨ基を持たないような金属基板に対しても、その組成式（１）に含まれるＹ基及びＯＸ基が効果を発揮し、金属基板とレジストパターンとの密着性を飛躍的に向上させる効果を持つ。具体的には、ＯＸ基は基板に塗布後、バークを加えることにより空気中の水分を吸収し、ＯＨ基に変化し、基板と反応することにより無機質である表面を有機質に変

換することで密着力向上の効果を発揮する。また、Y基の方も、その中に含まれる極性基が基板に配位したり、フォトリソ膜の主成分である樹脂（ベースポリマー）と相互作用することにより密着力向上の効果を発揮する。その結果、これらの相乗効果で金属基板とレジストパターンとの密着性を飛躍的に向上させるものである。また、オリゴマー又はポリマー成分を用いることで、塗布後のベーク等で蒸発することもなく安定的な効果が得られるものである。

【0017】

【実施例】

以下、合成例及び実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0018】

【合成例1】

攪拌機、コンデンサー、滴下ロート、温度計を装着した4つ口フラスコにγ-アミノプロピルトリエトキシシラン25.0g(0.11mol)とイソプロピルアルコール250gを加え、室温で攪拌均一化し、水3.0g(0.17mol)を滴下し、室温で1時間攪拌した。その後、油浴にて加熱、3時間の還流を行い、放冷後、イソプロピルアルコール225gを加え、5%濃度の表面処理剤Aを500g調製した。

【0019】

【合成例2, 3】

合成例1と同様にして、表1に示す5%濃度の表面処理剤B, Cを調製した。

【0020】

【表1】

合成例	原料モノマー化合物	表面処理剤 (5%)
1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	A
2	γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン	B
3	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン/γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン=50/50	C

【0021】

【実施例 1】

表面処理剤 A を 1 % 濃度にイソプロピルアルコールを用いて希釈し、これを Cu スパッタ Si 基板 (6 インチ) にスピncer を用いて 3, 0 0 0 r p m で塗布し、ホットプレート上で 1 1 0 ℃ / 1 2 0 s e c にてバークした。その後、ポジ型のフォトレジスト組成物 (信越化学工業社製、S I P R - 9 2 7 0 - 6 . 0) を 3, 0 0 0 r p m にて塗布し、8 0 ℃ / 1 2 0 s e c のプリバークにて 6 . 4 μ m の膜厚を形成し、i 線ステッパー (ニコン社製、N S R - 1 7 5 5 i 7 A、N A = 0 . 5 0) で露光し、2 . 3 8 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液を用いて現像し、パターンを形成した。このとき 1 . 5 μ m ライン・アンド・スペースのパターンを観察し、スクラムの有無で解像性、パターン流れの有無で密着性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0 0 2 2】

【実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 5】

上記合成例 1 ~ 3 の表面処理剤 A ~ C を用いて、各種濃度に調製し、Cu 基板及び Al 基板で実施例 1 と同様の評価を行った。また、比較例として、表面処理剤を用いない場合、HMD S 処理した場合、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン (D) 処理した場合、及び γ-アミノプロピルトリエトキシシラン (E) 処理した場合について評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0 0 2 3】

【表 2】

	組成物	濃度(%)	基板	パターンの解像性 効力の有無	基板との密着性 パターン流れの有無
実施例					
1	A	1	Cu	無	無
2	A	5	Cu	無	無
3	A	0.005	Al	無	無
4	B	0.5	Cu	無	無
5	C	1	Cu	無	無
6	C	0.05	Al	無	無
比較例					
1	なし	-	Cu	無	有
2	なし	-	Al	無	有
3	HMDS	-	Cu	無	有
4	D	1	Cu	無	有
5	E	1	Cu	無	有

【0024】

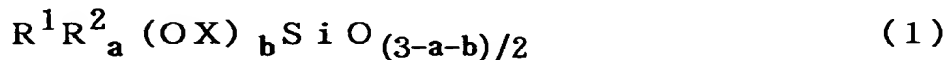
【発明の効果】

本発明によれば、基板とフォトリジスト膜との密着性を向上させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 基板上にレジストパターンを形成する前に基板に塗布して基板とレジストパターンとの密着を増強させるレジストパターン用表面処理剤であって、下記組成式(1)で示される化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とするレジストパターン用表面処理剤。



(式中、 R^1 は $-(CH_2)_n Y$ 基であり、 Y はエポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、 $N-\beta$ -アミノエチルアミノ基、アミノ基、 N -フェニルアミノ基、メルカプト基又はイソシアナート基を示し、 n は0～4の整数である。 R^2 は炭素数1～4の一価炭化水素基、 X は水素原子又は炭素数1～4の一価炭化水素基を示す。 a は0又は1であり、 $a=0$ のとき b は0, 1又は2であり、 $a=1$ のとき b は0又は1である。)

【効果】 本発明によれば、基板とフォトリジスト膜との密着性を向上させることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社